

〈研究論文〉

亞鉛鍍 鋼板에서 白鏽形成 메카니즘에 對한 考察*

韓大俊 · 邊秀一 · 韓有東
韓國科學技術院 材料工學科

Contribution to Kinetics of Formation of
White Rust on Galvanized Steel

D. J. Han, S. I. Pyun, Y. D. Hahn

Dep't of Materials Science, Korea Advanced Institute of
Science and Technology

Abstract

Kinetics of formation of white rust on galvanized steel coated with various chromating solutions was studied. White rust occurs as a mixture of zinc oxide and zinc hydroxide. White rust formation rate was measured with a salt spray test as related to Cr^{3+} ion amount, ratio of Cr^{3+} to Cr^{6+} ion (by weight) and surface roughness of the chromate film. Incubation time of white rust formation increased as the ratio of Cr^{3+} to Cr^{6+} ion in the chromate film increased. White rust propagation rate decreased as the amount of Cr^{3+} ion increased. Surface roughness had no detectable relationship with incubation time and white rust propagation rate. Experimental results showed that kinetics of white rust formation was as follows: chromate film consists of insoluble Cr^{3+} ion and soluble Cr^{6+} ion, the latter acts as a corrosion inhibitor. Leaching rate of Cr^{6+} ion from the film decreases with an increase of the ratio of Cr^{3+} to Cr^{6+} ion in the chromate film. When Cr^{6+} ion is leached from the film, a bare zinc layer is exposed to air and discontinuities occur in the film where white rust formation is initiated. Further white rust formation occurs due to destruction of the chromate film by chlorine ion. It is concluded that two stages of white rust formation are present and can be ascribed to Cr^{6+} ion leaching and destruction of the chromate film by chlorine ion.

1. 緒 論

亞鉛鍍鋼板의 表面腐蝕을 防止하기 위하여 크로메이팅(chromating) 被覆法이 많이 행해지고 있으나 크로메이팅을 하여도 大氣中의 水分等에 依하여 크로메이트(chromate) 皮膜이 破壞되어 亞鉛의 酸化物, 또는 水酸化物로 이루어지는 白鏽(white rust)이 亞鉛鍍鋼板의 表面에 生成되게 된다.

現在 國內에서도 輸出用 亞鉛鍍鋼板의 生産工程中에

크로메이팅法이 施行되고 있으나 크로메이트皮膜의 耐蝕性和 色相等 品質에 있어서 많은 脆弱點을 보이고 있다.

文獻에 의하면 크로메이팅處理溶液에는 크롬酸系¹⁾, 黃酸系²⁾, 硼酸系³⁾, 磷酸系⁴⁾, 有機酸系⁵⁾等 여러 種類가 있고 여기에 包含되는 成分에도 黃酸, 硼酸, 醋酸, 窒酸, 磷酸, 弗素, 그밖에 亞鉛, 코발트, 니켈等의 金屬이온등 種類가 많으며 크로메이트皮膜 形成過程에서 이런 成分들의 役割은 어느정도 밝혀져 있는 段階이다. 그러나 여태까지의 새로운 크로메이팅方法을 開發한다는 것이 이러한 여러가지 成分들을 서로 調合하여 크로메이팅을 試圖한 다음 그중에서 크로메이트皮膜의

*한국부식학회 1981년 5월 1일 춘계 학술발표회(한국과학기술원)에서 발표한 것임.

耐蝕性 및 色相等에 있어서 優秀한 性質을 나타내는 크로메이팅溶液을 選擇하는 試行錯誤의인 方法이었던 것이다.

그러나 앞으로 體系的으로 새로운 크로메이팅方法을 開發하여 亞鉛鍍鋼板의 耐蝕性을 보다 向上시키기 위해서는 크로메이트皮膜이 破壞되는 過程과 白鍍의 生成 및 傳播메카니즘을 究明하는 것이 工學的 見地에서 매우 重要한 일이라 생각된다.

지금까지 알려진 바에 의하면⁶⁾ 크로메이트皮膜의 生成過程이 沈澱反應이기 때문에 크로메이트皮膜에 不連續의인 部分이 나타나게 되며 크로메이트皮膜은 黃酸系, 또는 硼酸系溶液의 경우 $CrO_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ 로 이루어져 있다. 이 皮膜 自體가 亞鉛鍍鋼板의 表面을 外氣와 遮斷하여 保護하고 皮膜의 不連續의인 部分은 大氣中の 水分에 依하여 皮膜으로부터 溶出된 Cr^{6+} 層으로 덮여서 防鏽作用이 된다. 이 Cr^{6+} 層에서의 Cr^{6+} 濃도가 클수록 防鏽能力이 커진다. 그리고 鹽水噴霧試驗에 있어서 皮膜의 破壞過程은 鹽素이온이 크로메이트皮膜에 浸透하여 皮膜의 酸素이온을 置換함으로써 皮膜의 電氣의 中性이 깨어져서 크롬과 같은 陽이온이 皮膜에서 溶出되어 나가는 過程이라고 알려져 있다⁷⁾.

이와 같이 크로메이트皮膜의 防鏽메카니즘에 對하여 定性的으로는 잘 알려져 있으나 Helwig^{8,9)}와 田中¹⁰⁾ 등의 研究外에는 定量的으로 研究된 것은 거의 찾아볼 수 없었다. Helwig^{8,9)}에 依하면 鹽水噴霧試驗에서 白鍍이 처음 生成되는 時間과 50% 生成되는 時間은 皮膜에서의 總크롬量이 增加함에 따라 增加한다고 報告하였는데 그는 Cr^{6+} 의 防鏽效果는 생각하지 않았다. 또한 田中¹⁰⁾ 등의 報告에 依하면 皮膜內의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 增加함에 따라 皮膜內의 Cr^{6+} 의 溶解速度가 減少하며, 5% 白鍍生成時間이 增加한다고 하였다. 이 比率이 0.18 以上으로 增加하면 Cr^{6+} 의 溶解速度가 一定하게 되며, 5% 白鍍生成時間은 最大値가 되었다가 다시 減少한다고 하였다. 그가 白鍍生成時間과 皮膜內의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率을 關聯시킨 것은 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率에 따라 皮膜表面에서의 Cr^{6+} 의 濃도가 달라지며, 그에 따라 防鏽能力

이 달라지기 때문이라고 생각된다. 그는 크로메이팅處理溶液中에서 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率을 分析하여 이를 皮膜에서의 比率과 같다고 假定하였으나 實際로 溶液과 皮膜에서의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率은 서로 差異가 있을 것으로 생각된다.

위에서의 事實들^{6,8-10)}로 미루어 보아 크로메이트皮膜의 防鏽性은 皮膜의 두께와 密度, 皮膜의 表面狀態, 皮膜內에서의 Cr^{3+} 과 Cr^{6+} 의 量등에 따라 달라질 것으로 생각된다.

따라서 本 研究에서는 크로메이팅被覆處理된 亞鉛鍍鋼板에서 白鍍初期生成時間과 白鍍傳播速度를 測定하여 이들과 크로메이트皮膜에서 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率, 크로메이트皮膜의 두께, 表面의 平坦度等과의 關係를 定量的으로 分析하였다. 또한 지금까지 文獻에서 定性的으로 알려져 있는 白鍍形成메카니즘을 위의 分析結果를 利用하여 定量的으로 뒷받침하고자 하였다.

2. 實驗方法

2. 1. 試片의 製造(크로메이팅處理)

試片은 浦項綜合製鐵(株)에서 生産한 0.7-1.2mm 두께의 亞鉛鍍鋼板에 Table 1 과 같은 組成의 溶液으로 크로메이팅處理하여 製造하였다¹¹⁾.

크로메이팅은 各 溶液에 대하여 ① 亞鉛鍍鋼板에 溶液을 뿌린 후 고무판으로 壓搾하는 方法(rubber squeezing), ② 溶液에 2 秒, 5 秒, 15 秒間 浸漬하는 方法(dipping), ③ 實際로 浦項綜合製鐵 冷延部 鍍金工場의 roller 를 使用한 크로메이팅裝置에 의하여 被覆하는 方法等 3 가지 서로 다른 方法으로 施行하였으며 크로메이팅處理後 70°C 乾燥機에서 1 分間 乾燥하였다.

2. 2. 鹽水噴霧試驗

鹽水噴霧裝置는 ASTM B 117-73¹²⁾ 및 JIS Z 2371¹³⁾을 參考로 하여 製作하였다. 鹽水噴霧는 壓縮空氣를 利用하여 噴霧量이 1.0-1.2l/hr 로 一定하게 하였다.

ASTM 과 JIS 에 依한 鹽水噴霧裝置는 鹽水가 일단 열벽에 부딪친 다음, 試片表面에 대하여 平行하게 進行하게 噴霧되도록 設計되어 있는데 비해서 本 研究에

Table 1 Chemical composition of various chromating solutions (g/l)

composition solution	CrO ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	Cr ₂ (SO ₄) ₃ · 4H ₂ O	ZnO	others
A	40						
B	30	3.68	15.0	42.0			
C	30	3.68	15.0	84.0	13.4	3.7	
D	40	4.91	15.0	84.0	17.8	3.7	KMnO ₄ 2.0
E	40		15.0				H ₃ BO ₃ 40

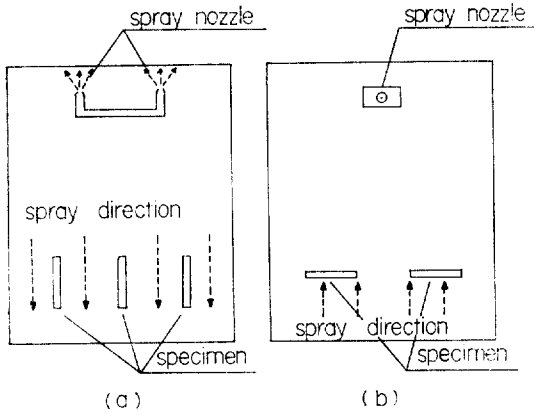


Fig. 1 Schematic diagram for the salt spray test apparatus:

- (a) Standard model according to JIS and ASTM
Spray direction parallel to the specimen
- (b) Modified model in the present study
Spray direction perpendicular to the specimen

서 사용된 장치에서는 염수가 윗지붕과 옆벽에 부딪친 후, 試片表面에 대하여 垂直으로 進行하도록 하였다. Fig. 1에 두 장치의 特徵을 간단히 圖示하였다.

鹽水噴霧試驗에서는 白錆가 처음 生成된 時間 (initiation time or incubation time to white rust formation)과 50% 生成된 時間(time required to 50% coverage)을 測定하였다. 本 研究에서 사용된 鹽水噴霧 裝置에서는 鹽水噴霧方向이 試片表面에 垂直으로 進行되었기 때문에 ASTM 과 JIS 에 依해 製作된 裝置에서 試驗된 結果에 비해 白錆가 처음 生成된 時間과 50% 生成된 時間이 짧게 測定되었다. 그러나 本 裝置에 依한 鹽水噴霧試驗 結果 白錆生成時間은 充分한 再現性을 나타내었고, 試片 相互間의 相對的인 耐蝕性을 評價하는데 問題點이 없었다.

鹽水噴霧試驗에서 사용한 試片의 크기는 4cm x 6cm 이었고 4~6개의 試片의 平均値를 取하였다.

2. 3. 크로메이트皮膜의 두께測定 및 크롬量 分析

試片의 斷面을 Baush and Lomb Metallography Research II 偏光顯微鏡으로 400倍로 觀察하여 두께를 測定하였다.

또한 試片表面의 크로메이트皮膜을 溶어내어 窒酸1:鹽酸3의 王水에 녹인 後 原子吸光分析을 하여 皮膜의 總크롬量을 測定하였다. 한편 크로메이트皮膜에서의 Cr⁶⁺을 分析하였다. 이때 試片은 5秒間 浸漬方法으로 크로메이팅 後 加熱乾燥하지 않고 製造하였다. 이 試

片의 皮膜을 溶어내어 25% 黃酸에 녹여서 電位測定方法(potentiometric method)¹⁴⁾을 利用하여 Cr⁶⁺을 還元 適定하였다. Cr⁶⁺을 分析할 때 고무판壓搾法(rubber squeezing)으로 크로메이팅하게 되면 亞鉛鍍鋼板의 表面에 크로메이팅溶液이 남아있게 되어 成分分析時 不正確한 結果가 나오게 된다. 그리고 크로메이팅 後 加熱乾燥하게 되면 皮膜의 溶解度가 減少하여 分析하기 힘들게 된다. 위와 같이 測定한 總 크롬量과 Cr⁶⁺의 量으로 부터 Cr³⁺/Cr⁶⁺의 比率를 計算하였다.

2. 4. 表面의 平坦度 觀察

JSM-35 走査電子顯微鏡으로 試片의 表面을 觀察하였다. 이때 800~1500倍로 觀察하는 것이 試片 사이의 表面의 差異가 가장 잘 나타나 보였다.

3. 結 果

3. 1. 鹽水噴霧試驗 結果

여러가지 크로메이팅方法과 크로메이팅溶液의 組成에 따라 試片에서 처음으로 白錆가 生成된 時間(incubation time)을 Table 2에 表示하였다.

앞으로 便宜上 溶液 A, B, C, D, E에서 크로메이팅된 試片을 各各 試片 A, B, C, D, E라고 한다. 白錆가 처음 生成되는 時間은 試片 B(溶液 B)에서 제일 길게 나타났고 試片A(溶液 A)에서 제일 짧게 나타났다. 특히 溶液C와 E에서 고무판壓搾法으로 크로메이팅한 試片에서는 白錆가 처음 生成되는 時間이 같지만 浸漬方法을 使用하던 試片C에서 E보다 白錆가 처음 生成되는 時間이 길게 나타났다. 그러나 roller를 使用한 裝置로 크로메이팅하던 試片E에서 C보다 白錆가 처음 生成되는 時間이 길어졌는데 이것은 roller를 使用한 裝置에 依하여 크로메이팅된 試片E의 表面에 크로메이팅溶液이 남아서 생긴 것으로 推定되는 노란색의 가루가 붙어 있었기 때문인 것으로 생각된다. 한편 3가지의 크로메이팅方法中에서는 浸漬方法에서 白錆가 처음 生成되는 時間이 가장 길게 나타났다.

Fig. 2에 roller를 使用한 裝置로 크로메이팅한 試片에서 鹽水噴霧時間에 따른 白錆의 生成率을 나타내었다.

白錆의 生成率은 鹽水噴霧時間이 增加함에 따라 급격히 增加함을 알 수 있으며 白錆의 生成率은 두개의 群으로 나누어 各各 鹽水噴霧時間의 2次式으로 表示할 수 있다:

$$p = 6.09 \times 10^{-3} t^2 + 0.01 t + 2.4 \quad (1)$$

$$p = 6.53 \times 10^{-3} t^2 - 0.447 t + 9.9 \quad (2)$$

여기서 p는 白錆가 차지하는 面積百分率을, t는 鹽水噴霧時間(hr)을 각각 表示한다.

Table 2 Incubation time of white rust formation for specimen chromated with various chromating methods and in various chromating solutions (hr)

solution \ method	rubber squeezing	dipping for 2 sec	dipping for 5 sec	dipping for 15 sec	galvanizing line in the plant
A	2	1.5	1.5	2	
B	18				
C	8	40	50	64	24
D	10	44	60	80	30
E	8	20	20	24	30

Table 3 Time required for 50% coverage with white rust for specimen chromated with rubber squeezing (hr)

specimen*	A	B	C	D	E	F**
incubation time	2	18	8	10	8	30
time required for 50% coverage	3.5	48	18	24	14	120

specimen*: Specimen A, B, C, D and E designate the specimen chromated in solution A, B, C, D and E respectively.

F**: Specimen chromated in solution D at galvanizing line in the plant

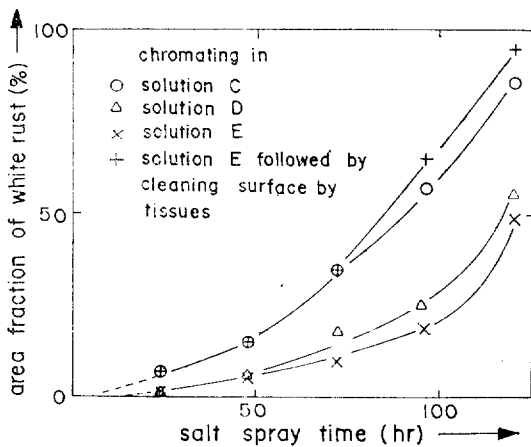


Fig. 2 Area fraction of white rust vs salt spray time for specimen chromated in various solutions at galvanizing line in the plant

(1)式은 試片C(溶液C)와 溶液E에 依하여 크로메이팅 한 後 表面에 붙어있는 노란색 가루를 除去한 試片E에 對한 것이고, (2)式은 試片D(溶液D)와 試片E(溶液E)에 對한 것이다. 試片E의 表面을 깨끗이 함으로써 白錆生成率이 (2)式에서 (1)式으로 變化되어 (Fig. 2 參照) 耐蝕性이 훨씬 減少되었다.

Table 3 은 고무관壓搾法으로 크로메이팅한 試片에 對하여 白錆이 50% 生成된 時間(time required to 50% coverage)을 表示하였다.

白錆이 처음 生成된 時間이 길수록 白錆이 50% 生成될 때까지의 時間도 긴 것을 알 수 있다.

3. 2. 크로메이트皮膜의 크롬量 分析

溶液의 組成과 浸漬時間의 變化에 따른 皮膜두께의 變化를 偏光顯微鏡으로 測定하였으나 그 測定值의 偏差가 심하여 信賴할 수 없었다. 그 理由는 크로메이트 皮膜 表面의 凹凸이 심하기 때문에 생각된다. 走査 電子顯微鏡에 依해 觀察된 Photo. 1에 依하면 表面凹凸이 크기는 6 μ m, 작기는 2 μ m 정도로 나타났다. 偏光顯微鏡에 依해 觀察한 結果, 皮膜의 두께는 1.5~4 μ m 程度로 測定되었다. 皮膜의 두께가 이 정도의 order로 생각한다면 表面의 凹凸이 보다 크기 때문에 正確한 測定值를 期待할 수 없을 것이다.

그래서 皮膜의 두께 대신 溶液의 組成에 따라 浸漬 方法에 依하여 形成된 크로메이트皮膜에서의 크롬量을 分析하였다. 그 分析結果는 Table 4에 表示하였다.

5 秒間 浸漬한 경우에는 試片B의 總크롬量이 제일 많고 그 다음 D-C-E-A의 順序로 작아진다. 溶液D에서 15 秒間 浸漬한 試片의 總크롬量이 5 秒間 浸漬한 것보다 많으며 roller를 使用한 裝置로 크로메이팅한 試片의 總크롬量이 5 秒間 浸漬한 것보다 적은 것을 알 수 있다.

또한 5 秒間 浸漬한 試片의 경우 Cr³⁺/Cr⁶⁺의 比率는 B-D-C-E-A의 順序로 減少되며 總크롬量이 增加함에 따라 Cr³⁺/Cr⁶⁺의 比率는 增加하였는데 이것은 Helwig⁹⁾의 結果와 一致한다.

Table 4 Chemical analysis of the chromate film for specimen dipped in various chromating solutions for 5 sec (mg/m²)

specimen*	total Cr*	Cr ⁶⁺ ion*	Cr ³⁺ ion	Cr ³⁺ /Cr ⁶⁺
A	1.56	1.52	0.04	0.025
B	36.23	3.42	32.81	9.6
C	5.75	2.74	3.01	1.1
D	27.30	5.65	21.65	3.83
D ₁₅ **	77.38	12.42	64.97	5.23
E	3.34	2.98	0.36	0.12
F**	5.81			

specimen*: Specimen A, B, C, D and E designate the specimen dipped in solution A, B, C, D and E for 5 sec, respectively. F**: Specimen chromated in solution D at galvanizing line in the plant

total Cr* analysis with atomic absorption spectrometer

Cr⁶⁺ ion* analysis with redox titration

D₁₅** dipped in solution D for 15 sec

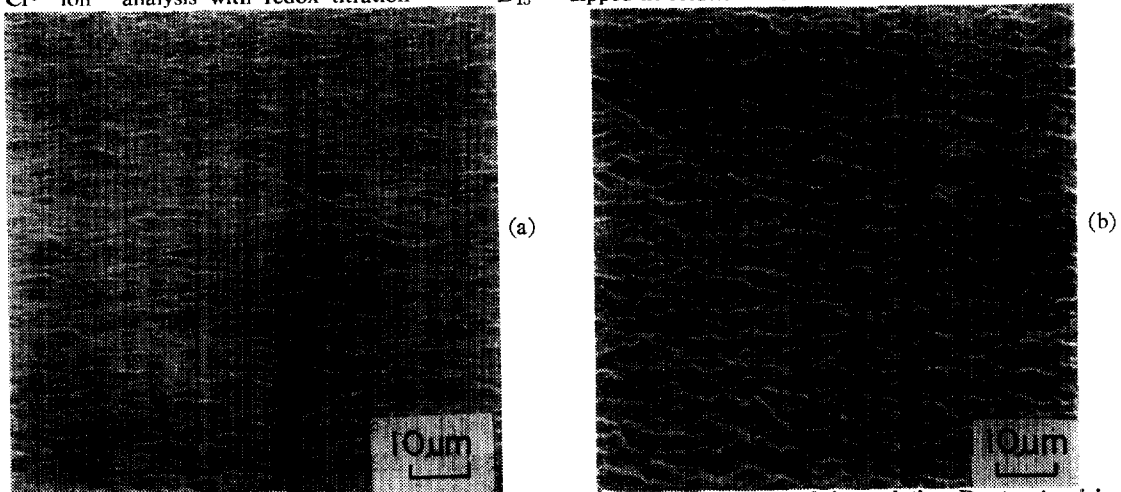


Photo. 1 Scanning electron micrograph of the surface of chromate film coated in solution D at galvanizing line (a) and dipped for 15 sec in the same solution (b)

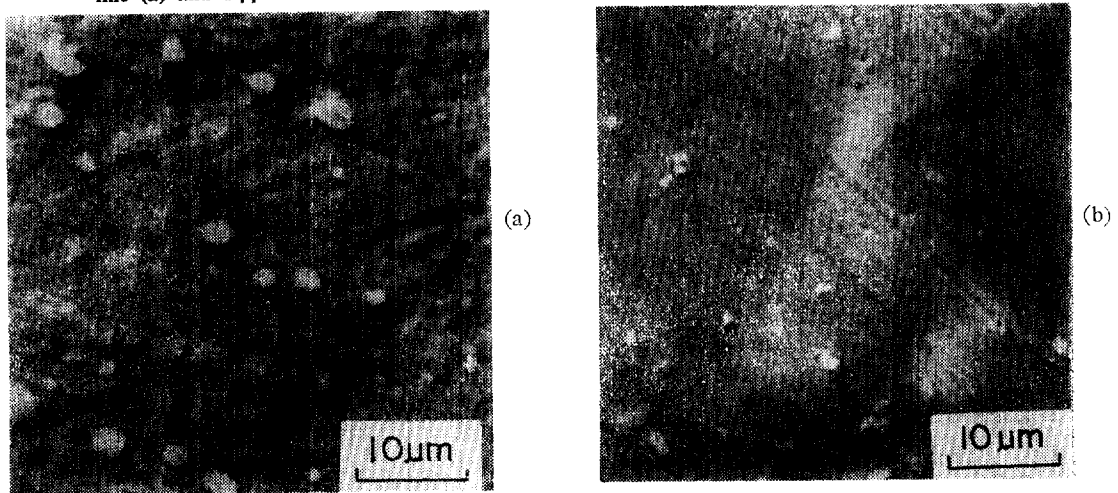


Photo. 2 Scanning electron micrograph of the surface of chromate film dipped in solution D for 2 sec (a) and in solution E for 2 sec (b)

3. 3. 表面의 平坦度 測定

크로메이트皮膜 表面의 狀態를 走査電子顯微鏡으로 觀察한 結果 試片 相互間에 表面의 平坦度에 差異가 있었다.

Photo. 1 (a)와 Photo. 1 (b)는 溶液D에서 roller를 使用한 裝置와 15秒間 浸漬方法에 依하여 크로메이팅된 試片의 表面狀態를 各各 表示하였다.

前者와 後者의 表面凹凸는 各各 2와 6 μ m으로 나타났으며 前者가 後者보다 優秀한 表面狀態를 보여주었다.

또한 Photo. 2 (a)와 Photo. 2 (b)는 各各 溶液D와 E를 利用하여 浸漬方法에 依하여 크로메이팅한 試片의 表面狀態를 나타내었다.

試片D는 表面의 심한 凹凸를 보여주었지만, 試片E의 表面의 凹凸狀態는 D에 比하여 優秀하였다. Photo. 2에서의 斑點들은 亞鉛의 酸化物이거나 水酸化物인 것으로 推定된다.

4. 考 察

本 研究에서는 白錆이 처음 生成된 時間(潛伏期間, incubation time)과 白錆이 50% 生成된 時間과 처음 生成된 時間의 差異(傳播期間, 50% propagation time)를 나누어 생각하였는데 이것은 白錆生成메카니즘이 서로 다른 것으로 생각하였기 때문이다.

Fig. 3은 潛伏期間과 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率과의 關係를

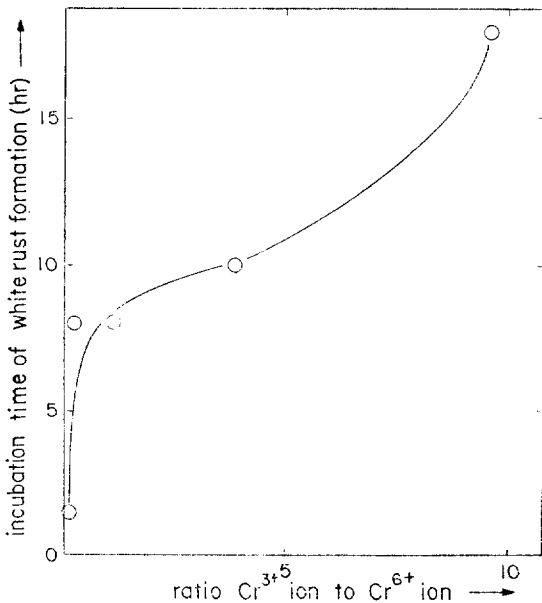


Fig. 3 Incubation time of white rust formation vs ratio of Cr^{3+} to Cr^{6+} ion in the chromate film

나타내었다. 여기에서 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 增加할수록 潛伏期間이 增加할을 알 수 있다. 이때 Table 4에서 알 수 있듯이 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 增加하여도 皮膜에서의 Cr^{6+} 의 量이 增加하기 때문에 Cr^{6+} 에 依한 防錆能力이 커지며 潛伏期間이 길어지는 것으로 생각된다. 이 結果는 田中¹⁰等の 研究報告와 一致한다. 그러나 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 어느 程度以上 커지게 되면 皮膜에서의 總크롬量은 그 以上 增加되지 않을 것이므로 Cr^{6+} 의 量이 도리어 줄어들 수 있을 것이다. 이렇게 되면 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 커진다 할지라도 Cr^{6+} 에 依한 防錆能力이 減少할 것이므로 潛伏期間은 다시 減少될 것이 豫想된다. 이 事實은 田中¹⁰等の 研究結果와 一致한다.

따라서 潛伏期間은 Cr^{6+} 의 防錆效果에 依해 決定된다고 생각할 수 있다. 皮膜內에 存在했던 Cr^{6+} 가 溶出되어 皮膜表面에 Cr^{6+} 層을 形成하여 表面을 保護하게 되므로 皮膜內의 Cr^{6+} 量이 減少하여 皮膜表面의 Cr^{6+} 濃도가 防錆能力이 없을 程度로 작아지면 皮膜의 不連續인 部分에서 亞鉛層이 外氣에 露出되어 白錆이 生成된다.

Fig. 4는 白錆의 傳播速度常數와 皮膜에서 Cr^{3+} 의 量과의 關係를 나타내었다. 여기에서 白錆의 傳播速度常數는 白錆이 50% 生成된 時間과 潛伏期間의 差異의 逆數를 意味한다. Fig. 4에서 Cr^{3+} 의 量이 增加할수록 白錆의 傳播速度는 減少하는 것을 알 수 있다. 鹽水噴霧試驗에서 白錆이 生成되는 反應은 鹽素이온이 크로메이트皮膜에 浸透되어 皮膜이 破壞되는 過程이라고 알려져 있다⁷⁾. 그런데 潛伏期間中에 이미 Cr^{6+} 는 皮膜으로부터 溶出되었기 때문에 크로메이트皮膜이 破壞되

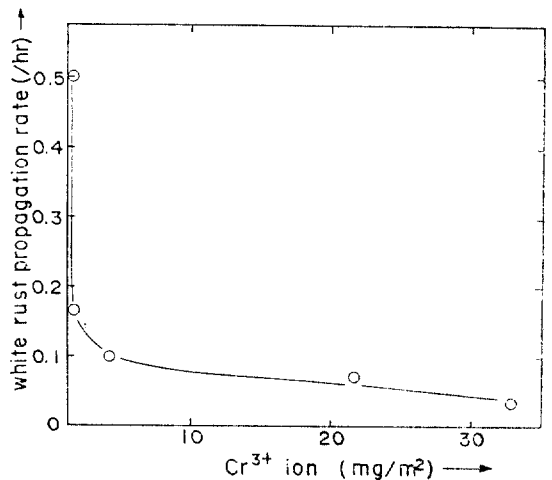


Fig. 4 White rust propagation rate vs amount of Cr^{3+} ion in the chromate film

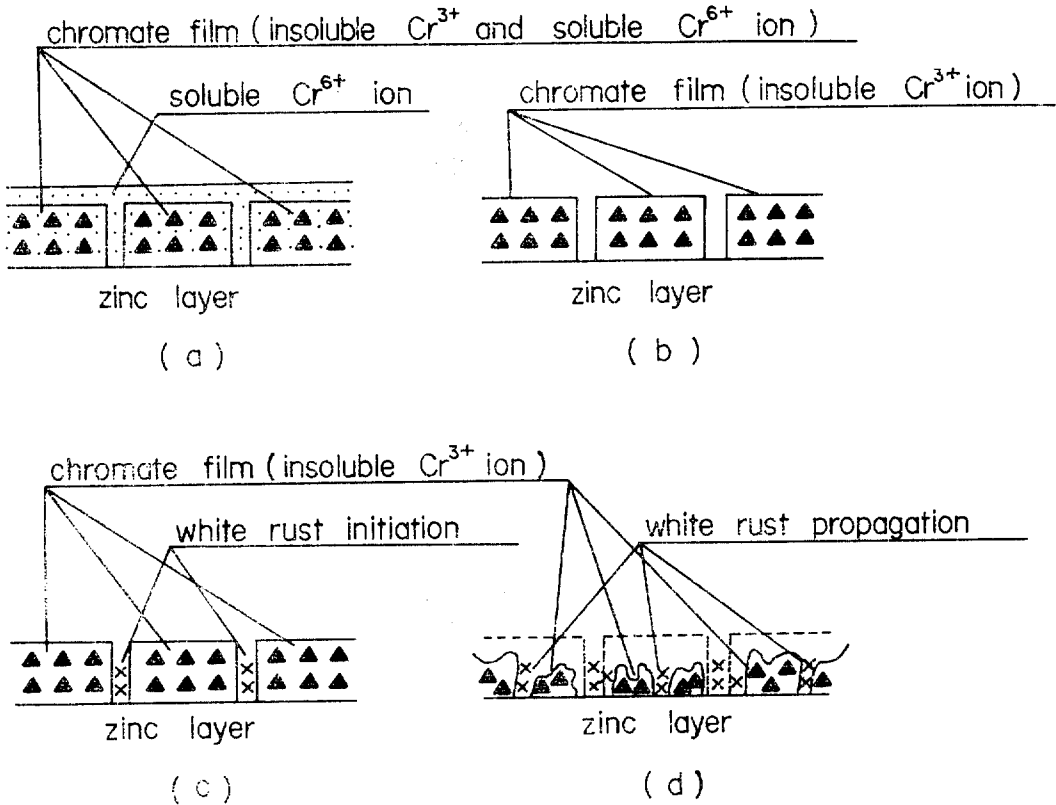


Fig. 5 Schematic representation of kinetics of white rust formation during salt spray test
 (a) initial stage of chromate film on the galvanized steel
 (b) after leaching of Cr^{6+} ion from the chromate film
 (c) initial formation of white rust at discontinuities of the film
 (d) white rust propagation due to the chromate film destruction by chlorine ion

는 속도, 즉 白錆의 傳播速度는 皮膜에서의 Cr^{3+} 의 量에 關係될 것으로 생각된다.

以上과 같은 白錆生成의 潛伏期間과 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率, 白錆生成의 傳播速度常數와 Cr^{3+} 의 量과의 關係에 대한 本 研究의 結果는 지금까지 定性的으로 알려진 模型의 正當性을 뒷받침하여 줄 수 있었다. 白錆形成 메카니즘에 대한 지금까지의 模型을 綜合하여 圖示하면 Fig. 5와 같다.

처음 크로메이트皮膜의 狀態는 Fig. 5(a)와 같이 亞鉛層의 表面에 不連續의 生成되어 있는 Cr^{6+} 와 Cr^{3+} 의 化合物인 크로메이트皮膜과, 皮膜으로부터 溶出되어 그 表面을 덮고 있는 可溶性의 Cr^{6+} 層으로 이루어져 있다. 大氣中의 水分에 依하여 Cr^{6+} 이 皮膜으로부터 溶出하게 되어 皮膜表面에서의 Cr^{6+} 量이 防錆能力이 없는 濃度까지 減少하게 되면, 皮膜의 不連續의 部分에서 亞鉛層이 外氣에 露出하게 된다. 여기서 白

錆가 처음으로 生成되며 Fig. 5(c)에 表示되었다. 더 以上の 白錆의 形成은 鹽素이온의 浸透에 依하여 크로메이트皮膜이 破壞될 때 나타난다.

Cronak Process에 依하여 生成된 크로메이트皮膜에서 總크롬의 量은 $2.0 \sim 8.1 \text{ mg/m}^2$ 정도이고 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率는 3.25라고 報告되어 있다⁶⁾. 이 結果는 本 研究의 結果와 크게 다르지 않음을 알 수 있다.

앞에서 提案된 白錆生成 메카니즘 模型을 利用하여 Table 2에 나타난 結果를 다음과 같이 解析할 수 있다. 同一한 크로메이트溶液에서 浸漬方法에 의한 試片이 다른 方法에 比해서 潛伏期間이 길게 나타났다. 그 理由는 浸漬方法에서는 試片과 크로메이트溶液과의 反應時間이 2秒以上으로서 다른 方法에서의 1秒未滿에 比하여 길기 때문인 것으로 생각된다. 같은 浸漬方法에 依하여 皮膜이 形成되었을 때 浸漬時間이 增加하면 潛伏期間이 增加하게 된다. 이것은 皮膜에서 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比

率이 增加하기 때문이다. 한편 고무판壓搾法으로 크로메이팅된 試片과 roller를 사용한 裝置에 依하여 크로메이팅된 試片사이에서 潛伏期間의 差異가 생기는 것은 roller를 사용한 裝置에서는 roller에 依한 壓搾度가 커서 더욱 緻密하고, 表面이 平坦한 皮膜이 생기기 때문이다. 이와 같은 平坦한 皮膜表面은 Photo. 1(a)의 走査電子顯微鏡寫眞에서 觀察되었다.

皮膜表面이 平坦할수록 不連續인 部分이 적어질 것으로 豫想되므로 白錆生成의 潛伏期間이 增加할 것이다. 그러나 實際 實驗結果(Table 2, Table 4, Photo. 1과 Photo. 2)를 보면 表面의 平坦도와 白錆生成의 潛伏期間과의 關係를 觀察할 수 없었다. 浸漬方法에 依하여 크로메이팅된 試片D(Photo. 1(b))가 roller를 사용한 裝置에 依하여 溶液D에서 크로메이팅된 試片F(Photo. 1(a))보다 表面狀態는 나쁘지만 皮膜에서의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 훨씬 크게 될 것이 豫想되므로(Table 4) 潛伏期間이 길게 나타날 것(Table 2)이다. 2秒間 浸漬方法에 依하여 크로메이팅된 試片D(Photo. 2(a))의 表面狀態는 E(Photo. 2(b))보다 나쁘지만 皮膜에서의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 크게 될 것이 豫想되므로(Table 4) 潛伏期間이 길게 나타날 것(Table 2)이다. 表面狀態의 變化가 潛伏期間에 주는 影響보다 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率의 變化가 주는 影響이 더 크기 때문이다.

그러나 皮膜에서의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率을 一定하게 할 수 있다면 表面의 平坦도에 依한 潛伏期間에의 影響이 나타날 것이므로 表面이 平坦할수록 潛伏期間이 길게 나타날 것으로 豫想된다.

5. 結 論

亞鉛鍍鋼板을 여러가지 溶液에서, 여러가지 方法으로 크로메이팅被覆處理하여 白錆生成의 潛伏期間과 傳播速度常數를 測定하였다. 이 潛伏期間 및 傳播速度常數와 크로메이트皮膜에서의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率, Cr^{3+} 의 量, 表面의 平坦도와의 關係를 定量的으로 分析한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 크로메이트皮膜에서의 Cr^{3+}/Cr^{6+} 의 比率이 增加하면 白錆이 처음 生成될 때 까지의 時間(潛伏期間)이 增加하였다.

2. 크로메이트皮膜에서의 Cr^{3+} 의 量이 增加하면 白錆 傳播速度가 減少되었다.

3. 白錆生成 및 傳播메카니즘에 대하여 아래와 같은 模型을 提案할 수 있었다:

亞鉛鍍鋼板 表面의 크로메이트皮膜은 亞鉛層 表面에 不連續적으로 形成되어 있는 Cr^{3+} 와 Cr^{6+} 의 化合物인 크로메이트皮膜과 그위를 덮고 있는 Cr^{6+} 層으로 構

成된다. 이때 Cr^{6+} 層에서의 Cr^{6+} 의 濃度は 크로메이트 皮膜의 防錆能力을 決定한다. 大氣中の 水分에 依하여 Cr^{6+} 이 皮膜으로부터 溶出하게 되어 皮膜表面에서의 Cr^{6+} 量이 防錆能力이 없는 濃度까지 減少하게 되면, 皮膜의 不連續인 部分에서 亞鉛層이 外氣에 露出하게 된다. 여기서 白錆이 처음으로 生成되며 더 以上の 白錆의 形成은 鹽素이온의 浸透에 依하여 크로메이트 皮膜이 破壞될 때 나타난다.

後 記

本 研究는 浦項綜合製鐵(株)의 研究費에 依하여 이루어졌으며 이를 周旋하여주신 韓國科學院 前院長 崔亨燮 博士님께 심심한 謝意를 표한다. 아울러 走査電子顯微鏡 및 原子吸光分析에 있어서 많은 도움을 주신 서울工大 金屬工學科의 康卓 博士님과 潘奉贊 先生님께 感謝드린다.

6. 參考文獻

- 1) F. W. Eppensteiner and M. R. Jenkins: "Chromate Conversion Coatings", Metal Finishing, 73(9) (1975) 29
- 2) C. W. Ostrander: "Bright Corrosion Resistant Coating of Metals", U. S. Patent No. 2628925 (1953)
- 3) I. L. Newell and E. A. Walen: "Method of Coating Zinc Surfaces", U. S. Patent No. 3097978 (1963)
- 4) 山岸秀人·水野廣國·川口岩吉: "合金化亞鉛メッキ鋼析의 크로메이트處理方法", 日本特許公報, 昭53-41622(1978)
- 5) H. J. Hartman and W. E. Pocock: "Protective Coating", U. S. Patent No. 3053691 (1962)
- 6) R. M. Burns and W. W. Bradley: "Protective Coatings for Metals Chap. 16", 3rd Edit., Reinhold Pub. Co., New York (1967) 581-587
- 7) U. R. Evans: "The Corrosion and Oxidation of Metals Chap VII", Edward Arnold Pub., London (1967) 238-240
- 8) L. E. Helwig: "Chromate Treatment of Galvanized Sheet", Metal Finishing, 68(7) (1970) 54
- 9) L. E. Helwig: "Heavy Chromate Conversion Treatment on Zinc-Coated Steel", ibid, 70 (9) (1972) 51
- 10) 田中忠·岡褻二·齋藤勝士: "難溶性 크로메이트 處理方法", 日本特許公報, 昭 53-32350 (1978)
- 11) 邊秀一·韓大俊·韓侑東: "鐵鋼의 耐蝕性 被覆技術의 改善 및 亞鉛鍍 鋼板의 white rust 生成 防止에 關한 研究", BS I 746 (4)-1432-1, 韓國科學技術研

- 究所(1980)
- 12) American Society for Testing and Materials.:
“Standard Method of Salt Spray Testing”, ASTM
B 117-73 (1974)
- 13) Japanese Industrial Standard: “Methods of Salt
Spray Testing”, JIS Z 2371 (1976)
- 14) R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns and I. G.
McWilliam: “Modern Methods of Chemical Analy-
sis Chap. 18”, 2nd Edit., New York, Wiley (1976)
361-397